



N° 821.369

Classif. Internat.: C 07 c

Mis en lecture le: 23-4-1975

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 23 octobre 1974 à 15 h. 15
au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: HENKEL & Cie. GmbH,
Henkelstrasse 67, Dusseldorf (Allemagne),

repr. par le Cabinet Bede à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Procédé de préparation d'acides éther-polycarboxyliques,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée en Autriche le 4 mars 1974, n° A 1758/74.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 23 avril 1975

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur Général.

R. RAUX

021359

BE 4900

La Société dite : HENKEL & Cie. GmbH.

à Dusseldorf.

(République Fédérale d'Allemagne.)

"Procédé de préparation d'acides
éther-polycarboxyliques."

Convention Internationale : Demande de brevet autrichien n°
A 1758/74 déposée le 4 mars 1974.

La présente invention se rapporte à un
procédé de préparation d'acides éther-polycarboxyliques par
réaction de sels alcalins d'acides éther-carboxyliques en pré-
sence d'alkylcarbonates de métaux alcalins avec l'anhydride
carbonique à chaud et sous pression.

On sait que les acides éther-polycarboxy-
liques ou leurs sels alcalins sont de bons agents complexants,
en particulier vis-à-vis des ions qui provoquent la dureté de
l'eau. Jusqu'à maintenant, l'utilisation pratique de ces pro-
duits s'est heurtée au fait qu'on ne disposait pas pour les
préparer de procédé économique. Il existe donc un besoin ou
un procédé permettant de préparer ces composés à l'échelle in-
dustrielle.

021389

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

Ces buts et avantages sont atteints dans un procédé de préparation des acides éther-polycarboxyliques qui consiste à faire réagir des acides éther-carboxyliques de formule générale

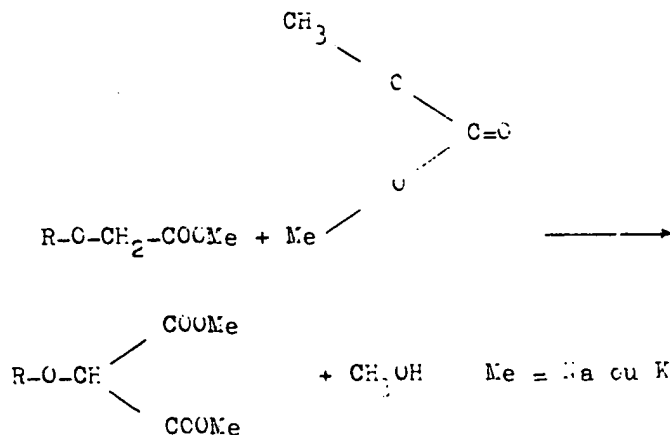


dans laquelle R représente un radical alkyle en $C_1 - C_{22}$ à chaîne droite ou ramifiée et éventuellement substitué par des groupes hydroxyle ou carboxyle ou interrompu par des atomes d'oxygène et R' représente l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur en $C_1 - C_4$, à l'état de sels alcalins, en présence d'alkylcarbonates de métaux alcalins et éventuellement de catalyseurs à base de métaux lourds et de diluants inertes, avec l'anhydride carbonique, à une température de 200 à 350° C, de préférence de 250 à 300° C, sous pression, après quoi, le cas échéant, on convertit le sel alcalin d'acide éther-polycarboxylique obtenu en acide libre de manière connue en soi.

Le brevet allemand n° 1.185.602 décrit la préparation du malonate de potassium ou de l'acide malonique par carboxylation de l'acétate de potassium à l'aide de l'anhydride carbonique sous pression en présence de carbonate de potassium et de catalyseurs à base de métaux lourds à des températures d'environ 300° C. On sait également que l'on peut métalliser des acides carboxyliques à l'état de sels métalliques en position alpha à l'aide d'un métal alcalin ou alcalino-terreux ou d'un hydruure de métal alcalin ou alcalino-terreux à chaud puis faire suivre d'une carboxylation. Les conditions sévères de pression et de température nécessaires pour ces réactions de carboxylation pouvaient donner à penser au technicien en la matière qu'une carboxylation des acides éther-carboxyliques, labiles, était tout à fait improbable.

La découverte qui se trouve à la base de la présente invention, à savoir que les sels alcalins des éthers d'acides α -hydroxycarboxyliques de formule générale ci-dessus pouvaient être carboxylés avec des rendements élevés en présence d'alkylcarbonates de métaux alcalins et d'anhydride carbonique sous pression, dans des conditions de température déterminées, est donc d'autant plus surprenante. La carboxylation se produit sur l'atome de carbone en position alpha du groupe carboxyle. Dans le cas des acides éther-carboxyliques qui contiennent plusieurs groupes carboxyle dans la molécule, la carboxylation peut se produire sur tous les atomes de carbone en position alpha d'un groupe carboxyle ou uniquement sur un atome de carbone en position voisine d'un groupe carboxyle. Le taux de la carboxylation dépend dans une très large mesure des conditions de réaction observées.

La carboxylation selon l'invention des acides éther-carboxyliques s'effectue par exemple selon le schéma ci-après



Si donc, en principe, la réaction peut se produire sans apport supplémentaire d'anhydride carbonique, il est indispensable, dans la mise en pratique du procédé, de maintenir une certaine pression d'anhydride carbonique, qui selon le mode opératoire, continu ou discontinu, peut varier dans des limites étendues, entre 2 et 1 000 atmosphères rela-

tives ou même plus.

Le composant métallique des alkylcarbonates peut consister en sodium ou en potassium; il s'avert de préférence de sodium.

Le radical alkyle des alkylcarbonates métalliques dérive plus spécialement d'un alcool aliphatique en $C_1 - C_4$ comme le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le n-butanol, le sec.-butanol, le tertibutanol.

Les produits de départ utilisables dans la préparation selon l'invention des acides éther-polycarboxyliques sont tous les acides éther-carboxyliques qui répondent à la formule générale donnée en introduction. Comme exemples particuliers des composés de ce type susceptibles d'être carboxylés, on citera les sels alcalins des acides mét glycolique, éthyl-glycolique, butylglycolique, laurylglycolique, alkylglycolique, dans lesquels le radical alkyle est en $C_{12} - C_{18}$, les produits d'éthérification des acides glycoliques par des composés d'addition de l'oxyde d'éthylène sur des alcools, en particulier sur des alcools gras et par exemple l'éther glycolique du produit de condensation de 2 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool laurylique, du produit de condensation de 2 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool myristylique, du produit de condensation de 2 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool stéarylique, l'acide diglycolique, l'acide éthylène-bis-glycolique, l'éther lactique de l'acide glycolique. Les métaux alcalins de ces sels sont en premier lieu le potassium et le sodium. Les sels alcalins d'acides éther-carboxyliques utilisés comme produits de départ dans le procédé de l'invention doivent être aussi secs que possible car il est recommandé d'éviter dans la réaction la présence de quantités d'eau importantes.

Les sels alcalins d'acides éther-carboxyliques servant de produits de départ dans l'invention peuvent être préparés eux-mêmes par les procédés décrits antérieurement.

et cette préparation n'entre pas dans le cadre de la présente invention.

Les alkylcarbonates de métaux alcalins peuvent être préparés de manière simple par injection d'anhydride carbonique, jusqu'à saturation, dans des solutions alcooliques des alcoolates correspondants ou dans des solutions des métaux alcalins dans des alcools absolus; on centrifuge et sèche l'alkylcarbonate de métal alcalin formé comme décrit dans l'ouvrage Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (1952), volume 8, page 105.

Pour parvenir à des rendements élevés, il est recommandé d'éliminer en continu du mélange l'alcool formé dans la réaction. On peut par exemple, si la réaction est effectuée dans un autoclave sous pression d'anhydride carbonique, détendre à certains intervalles cette pression et évacuer l'alcool avec l'anhydride carbonique détendu. Pour éliminer complètement l'alcool formé, on peut également faire le vide pendant un court moment, en veillant naturellement à ce qu'il ne pénètre pas d'air dans l'autoclave. On réinjecte ensuite de l'anhydride carbonique dans l'autoclave à l'aide d'un compresseur. La réaction peut également être effectuée en continu sous pression dans un courant d'anhydride carbonique avec élimination continue de l'alcool formé. Si l'on veut éviter les réactions secondaires, il est recommandé de travailler avec un gros excès d'anhydride carbonique.

Conformément à l'invention, on fait réagir les sels alcalins des acides éther-carboxyliques en présence d'alkylcarbonates de métaux alcalins avec l'anhydride carbonique sous pression. La pression peut varier dans des limites étendues. On peut parvenir à la réaction recherchée en opérant à des pressions manométriques relativement faibles et par exemple environ 2 à 50 atmosphères mais on n'obtiendra de bons rendements en général qu'avec une pression manométrique d'anhydride carbonique supérieure à 100 atmosphères à la température

re de réaction. La limite supérieure de la pression n'est fixée que par la nature des appareils dont on dispose. En fait, la pression peut aller de 1 000 à 2 000 atmosphères ou même plus. Elle peut être créée par des pompes ou compresseurs appropriés. Au laboratoire, on peut envoyer de l'anhydride carbonique liquide ou solide dans le récipient de réaction refroidi et sous vide. L'anhydride carbonique, ou les autres produits auxiliaires peuvent être recyclés.

Dans le procédé selon l'invention, la température de réaction constitue un facteur très critique si l'on veut éviter une décomposition des acides éther-carboxyliques. Pour parvenir à une réaction suffisamment rapide pour convenir aux applications industrielles, il faut observer des températures supérieures à 200° C. Mais, si possible, il ne faut pas dépasser une température de 350° C à moins d'empêcher en même temps la décomposition par l'application de très hautes pressions. L'intervalle de température de 250 à 300° C constitue l'intervalle préféré. La température optimale dépend du taux de carboxylation recherché, des propriétés de l'acide éther-carboxylique mis en œuvre et de la nature des métaux alcalins.

La réaction ne demande que peu de temps; cependant, pour les préparations de grand volume, en raison de la durée nécessaire pour le réchauffage et le refroidissement, elle peut atteindre plusieurs heures. On doit... alors veiller à éviter, lors du réchauffage du mélange, les surchauffes locales qui pourraient conduire à une décomposition. Pour les mêmes raisons, il faut éviter un réchauffage trop rapide. En général, des durées de réaction de 1 à 3 h suffisent.

Comme le montre le schéma de réaction décrit plus haut, il faut, dans la mise en œuvre de la réaction, pour chaque groupe carboxyle à former, au moins 1 mole d'alkylcarbonate de métal alcalin qui, par la réaction de méthylation, neutralise et stabilise simultanément le nouveau groupe

ne carboxyle formé. Dans certains cas, il peut également être avantageux de travailler avec un léger excès d'alkylcarbonate de métal alcalin. Ce dernier est de préférence mis en oeuvre à l'état de poudre fine, exempté d'alcool. Dans quelques cas, pour provoquer un meilleur démarrage de la réaction, il peut être avantageux d'ajouter au mélange une petite quantité d'un alcool tel que le méthanol ou de carbonate de diéthyle.

Les alkylcarbonates de métaux alcalins sont de préférence le méthylcarbonate de sodium ou de potassium, le tertioctylcarbonate de sodium ou de potassium; on préfère le méthylcarbonate de sodium.

Dans la réaction selon l'invention, comme dans toutes les synthèses organométalliques, il faut travailler à l'abri total de l'eau et de l'oxygène si l'on veut parvenir à de bons rendements.

Il s'est en outre avéré avantageux d'introduire dans le mélange de réaction des substances inertes à grande surface spécifique comme le kieselgur, la silice à l'état de fine division, le coke en poudre, l'alumine à l'état de fine division, afin d'améliorer les propriétés mécaniques physiques du mélange et d'empêcher une formation éventuelle de grumeaux. La mise en oeuvre du procédé en est considérablement facilitée. La quantité d'additifs inertes peut varier dans des limites très étendues et est déterminée en premier lieu par caractéristiques de l'appareil utilisé.

Finalement, la réaction peut également être effectuée en présence d'un diluant inerte tel que le benzène, le xylène, le naphtalène, le diphenyle, l'oxyde de diméthyle ou l'huile de paraffine. La quantité de diluant est le plus souvent choisie de manière à obtenir un mélange pompable.

Par ailleurs, on peut utiliser comme catalyseurs un certain nombre de métaux tels que le fer, le bismuth, le cobalt, le nickel, le cuivre, le cadmium, le titane et le chrome.

me, à l'état élémentaire ou à l'état d'oxydes ou de sels d'acides organiques ou minéraux, par exemple à l'état de carbonates, de bicarbonates, d'halogénures, de sulfates, d'acétates, de formiates, d'oxalates ou de sels d'acides gras. La quantité de catalyseur est de préférence de 0,5 à 5 % du poids du mélange de réaction.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre en continu ou en discontinu. Ainsi, par exemple, on peut travailler selon la technique en couche fluidisée ou en couche tourbillonnaire. En opération discontinue, il est recommandé d'utiliser comme récipients de réaction des autoclaves équipés de dispositifs d'agitation ou montés sur rouleaux. Même lorsqu'on opère en discontinu, il faut veiller à un bon mélange des réactifs par une agitation, des secousses ou un broyage.

Pour isoler le produit de réaction recherché, on peut dissoudre la totalité du mélange de réaction dans l'eau et filtrer les constituants insolubles tels que les additifs inertes. A partir de la solution aqueuse, une acidification à l'aide d'un acide minéral ou un traitement à l'aide d'un échangeur de cations sous la forme acide permet de libérer les acides éther-polycarboxyliques qu'on isole ensuite par les techniques usuelles.

Ces acides peuvent être utilisés avec de très bons résultats comme agents complexants. Dans de nombreux cas, en particulier lorsqu'on utilise ces acides comme complexants des ions provoquant la dureté de l'eau dans des produits de lavage et de nettoyage, il n'est pas nécessaire de préparer les acides éther-polycarboxyliques libres. On peut utiliser avec d'aussi bons résultats les sels alcalins. On peut également utiliser directement les mélanges de produits obtenus conformément à l'invention après simple séparation des additifs inertes.

Les exemples suivants illustrent l'inven-

001389

tion sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parti s et de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

EXEMPLES.-

Dans les exemples qui suivent et sauf indication contraire on a opéré de la manière suivante : les produits de départ séchés et anhydres ont été broyés finement dans un broyeur à boulets et chauffés dans un autoclave résistant aux fortes pressions, de 500 ml de capacité, sous pression d'anhydride carbonique.

On appelle "pression initiale" la pression de l'anhydride carbonique dans l'autoclave au début du chauffage. Mais tenu compte de la température critique de l'anhydride carbonique, cette pression a été réglée dans tous les cas à 50° C. On appelle "pression finale", la pression maximale observée à la température de réaction correspondante.

Dans de nombreux cas, l'autoclave a été équipé d'un doublage intérieur en verre. Ce fait est signalé à chaque fois dans les essais décrits ci-après.

Pour l'isolement du produit de réaction, on a dissous le produit brut dans l'eau et filtré à chaud. Après refroidissement, on a ajouté au filtrat, pour l'acidifier, un échangeur de cations granuleux à l'état acide, sous agitation; l'anhydride carbonique se dégage sans former de mousses gênantes. On a ensuite filtré l'échangeur d'ions et fait passer la solution aqueuse des acides éther-polycarboxyliques sur une colonne d'échangeur de cations frais pour compléter la conversion en acides. L'éluat a été évaporé à sec sous vide. Le rendement total en acides éther-polycarboxyliques obtenus de cette manière correspond à la composition analytique du mélange de réaction.

La composition analytique des acides éther-polycarboxyliques a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse après estérification des acides par le diazométhane; ce

sont donc les esters méthyliques qui sont soumis à la chromatographie. Sur les fractions individuelles pures obtenues par distillation ou par chromatographie en phase gazeuse, on a déterminé les constantes analytiques usuelles.

Dans les tableaux figurant dans les exemples ci-après, les abréviations utilisées ont la signification suivante :

PI = pression initiale d'anhydride carbonique en atmosphères relatives, mesurée à 50° C,

PF = pression finale de l'anhydride carbonique à la température de réaction observée,

T = température de réaction en °C, mesurée dans la phase gazeuse,

AT % = composition des acides carboxyliques totaux du mélange de réaction, en %,

DG = acide diglycolique

MA = acide méthoxyacétique,

DOA = acide dodécyloxyacétique,

CMT = acide carboxyméthyltartronique (acide 2-oxapropane-1,1,3-tricarboxylique)

DT = acide ditartronique (acide 2-oxapropane-1,1,3,3-tétracarboxylique)

CBT = acide 2-oxabutane-1,1,3-tricarboxylique,

AM = acide malonique

MCM = méthoxymalonique,

DOM = acide dodécyloxymalonique,

S = produits secondaires.

L'indication "x" figurant dans les exemples indique qu'après 2 h de réaction, on a éliminé l'alcool formé par détente de l'anhydride carbonique. On a rétabli ensuite une pression relative de 150 atmosphères à l'aide d'anhydride carbonique frais à 250 - 260° C et achevé la réaction en 1 h à la température indiquée.

021359

Exemples 1 à 3.- (doublage de verre)

Mélange de départ : 21,0 g, 0,1 mole, de sel dipotassique
de l'acide diglycolique,
14,7 g, 0,15 mole, de méthylcarbonate
de sodium,
4,0 g d'Aerosil.

La durée du chauffage à la température de
réaction est indiquée en heures en même temps que la pression
finale.

Les résultats des essais sont rapportés
dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

Exemp- le n°	PI	PF	T	AT %
1 ^x	270	950/2h 200/1h	270	44,3 DG; 44,5 CMT; 6,0 DT; 5,2 AM + S
2	270	830/1h	270	58,8 DG; 32,9 CMT; 5,5 DT; 2,8 AM + S
3 ^x	270	840/2h 170/1h	250	54,4 DG; 38,5 CMT; 5,8 DT; 1,3 AM + S

EXEMPLE 4.-

Mélange de départ : 17,8 g, 0,1 mole, de sel disodique
de l'acide diglycolique,
14,7 g, 0,15 mole, de méthylcarbonate
de sodium.
4,0 g d'Aerosil.

La durée du chauffage est de 3 h à la
température de réaction.

Les résultats obtenus sont rapportés dans
le tableau II ci-après.

001389

TABLEAU II

Exemple le n°	PI	PF	T	AT %
4 ^x	270	800/2h 180/1h	270	56,1 DG; 33,0 CMT; 10,9 AM + S

EXEMPLE 5.-

Mélange de départ : 21,0 g, 0,1 mole, de sel dipotassique
de l'acide diglycolique

23,4 g, 0,15 mole, de butylcarbonate
de potassium

4,0 g d'Aerosil.

Les résultats des essais sont rassemblés
dans le tableau III ci-après.

TABLEAU III

Exemple le n°	PI	PF	T	AT %
5 ^x	270	1050/2h 200/1h	270 270	26,8 DG; 52,8 CMT; 14,0 DT; 6,4 AM + S

EXEMPLE 6.-

Mélange de départ : 21,0 g, 0,1 mole, de sel dipotassique
de l'acide diglycolique

21,0 g, 0,15 mole, de butylcarbonate
de sodium

4,0 g, d'Aerosil.

Les résultats des essais sont rapportés
dans le tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

Exemple le n°	PI	PF	T	AT %
7	270	700/2h 180/1h	270 270	47,5 DG; 42,2 CMT; 4,1 DT; 6,2 AM + S

021359

EXEMPLE 7.-

Mélange de départ : 21,0 g, 0,1 mole, de sel dipotassique
de l'acide diglycolique
17,0 g, 0,15 mole, de méthylcarbonate
de potassium
4,0 g d'Aerosil.

Les résultats des essais sont rapportés
dans le tableau V ci-après.

TABLEAU V

Exemp- le n°	PI	PF	T	AT %
7 ^x	300	770/2h 190/1h	270 270	41,4 DG; 43,7 CMT; 6,8 DT; 8,1 AM + S

EXEMPLE 8.-

Mélange de départ : 21,0 g, 0,1 mole, de sel dipotassique
de l'acide diglycolique
23,4 g, 0,15 mole, de tertiobutylcar-
bonate de potassium
4,0 g d'Aerosil.

Les résultats des essais sont rapportés
dans le tableau VI ci-après.

TABLEAU VI

Exemp- le n°	PI	PF	T	AT %
8 ^x	270	880/2h 190/1h	270 270	42,8 DG; 42,3 CMT; 8,9 DT; 6,0 AM + S

EXEMPLE 9.-

Mélange de départ : 21,0 g, 0,1 mole de sel dipotassique
de l'acide diglycolique
14,7 g, 0,15 mole de méthylcarbonate
de sodium
4,0 g d'Aerosil.

021389

Cette opération est effectuée en l'absence d'anhydride carbonique. Pour le réglage de conditions comparables de pression, on règle d'abord à 50° C une pression manométrique d'azote de 50 atmosphères. Après 2 h de réaction, on détend le gaz et on remplace à 260° C par de l'azote frais à la pression manométrique de 50 atmosphères. Les résultats de l'essai sont rapportés dans le tableau VII ci-après.

TABLEAU VII

PI	PF	T	AT %
50	180/2h 60 /1h	270 270	83,0 DG; 10,8 CMT; 4,2 AM + S

EXEMPLE 10.-

Mélange de départ : 23,5 g, 0,1 mole, de sel dipotassique de l'acide méthylidiglycolique
23,4 g, 1,05 mole, de butylcarbonate de potassium
4,0 g d'Aerosil.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau VIII ci-après.

TABLEAU VIII

Exemple n°	PI	PF	I	AT %
10 ^x	270	890/2h 180/1h	270 270	63,5 MDG; 29,9 OBD; 6,6 S

EXEMPLE 11.-

Mélange de départ : 3,5 g, 0,027 mole, de sel de potassium de l'acide méthoxyacétique
5,6 g, 0,04 mole, de butylcarbonate de potassium
1,1 g d'Aerosil.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IX ci-après.

021359

TABLEAU IX

Exemple n°	PI	PF	T	AT %
11 ^x	270	970/2h 190/1h	270 270	50,1 MA; 37,6 MOM; 12,3 S

EXEMPLE 12.-

Mélange de départ : 12,8 g, 0,1 mole, de sel de potassium
de l'acide méthoxyacétique
21,0 g, 0,15 mole, de butylcarbonate
de sodium
4,0 g, d'Aerosil.
Les résultats obtenus sont rapportés dans
le tableau X ci-après.

TABLEAU X

Exemple n°	PI	PF	T	AT %
12 ^x	270	910/2h 190/1h	270 270	56,5 MOA; 20,7 MOM; 12,7 S

EXEMPLE 13.-

Mélange de départ : 14,1 g, 0,05 mole, de sel de potassium
de l'acide dodécyloxyacétique
8,6 g, 0,075 mole, de méthylcarbonate
de potassium
3,0 g d'Aerosil.
Les résultats obtenus sont rapportés dans
le tableau XI ci-après.

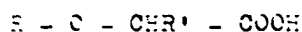
TABLEAU XI

Exemple n°	PI	PF	T	AT %
13 ^x	270	750/2h 160/1h	270 270	89,9 DOA; 9,5 DOM; 0,6 S

001309

- R E V E N D I C A T I O N S -

1.- Procédé de préparation d'acides éther-polycarboxyliques caractérisé en ce que l'on fait réagir des acides éther-carboxyliques de formule générale :



dans laquelle R représente un radical alkyle en $C_1 - C_{22}$ à chaîne droite ou ramifiée éventuellement substitué par des groupes hydroxyle ou carboxyle ou interrompu par des atomes d'oxygène et R' représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle intérieur en $C_1 - C_4$, à l'état de sels alcalins et en présence d'alkylcarbonates de métaux alcalins et éventuellement de catalyseurs à base de métaux lourds et de diluants inertes, avec l'anhydride carbonique, à une température de 200 à 350° C, de préférence de 250 à 300° C, sous pression, après quoi on transforme en acide libre le sel alcalin d'acide éther-polycarboxylique formé, par une technique connue en soi.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un alkylcarbonate de sodium.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alcool dont dérive l'alkylcarbonate de métal alcalin est un alcool aliphatique en $C_1 - C_4$.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise le méthylcarbonate de sodium.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on effectue la réaction en l'absence de quantités notables d'eau et d'oxygène.

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on élimine périodiquement l'alcool formé du mélange de réaction.

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on ajoute au

021389

mélange de réaction une petite quantité d'un alcool aliphati-
que à bas poids moléculaire ou de carbonate de diéthyle.

8.- Procédé selon l'une quelconque des
revendications 1 à 7, pour préparer l'acide carboxyméthyl-
tartronique, le procédé se caractérisant en ce que l'on utilise
comme acide éther-carboxylique de départ l'acide diglycoli-
que.

23 OCT. 1974

Bruxelles, le

Pr. Pon. Henkel & Cie. GmbH.

Pr. Pon. Cabinet Bede, R. van Schoonbeek.



es éther-

ir des

- C₂₂ à

des

mes d'oxy-

te alkyle

n présen-

ent de

rtés,

350° C,

oi on

-polycar-

n 1,

e sodium.

n 1 ou

carbonate

e des

tilise le

e des

ffectue

t d'oxygè-

e des

limite

e des

joute au